

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-041022

(43)Date of publication of application : 15.02.1994

(51)Int.Cl.
 C07C 69/86
 B01J 31/02
 B01J 31/12
 C07C 68/06
 // C07B 61/00

(21)Application number : 06-145462

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 26.05.1993

(72)Inventor : WAGNER PAUL
 SCHOEN NORBERT
 BUYSCH HANS-JOSEF

(30)Priority

Priority number : 92 4218061 Priority date : 01.06.1992 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF ORGANIC CARBONATE HAVING AT LEAST ONE AROMATIC ESTER GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compen. containing ester exchange products in a substantially increased amt. and phenols in a reduced amt.

CONSTITUTION: In this method, an arylcarbonate is continuously produced by contact ester exchange in a column type reactor in such a manner that the reaction product from a carbonate containing at least one aliphatic ester group and from a phenol or alkylarylcarbonate is subjected to multiple recycling in the reactor and that the product stream is subjected to intermediate storage in a proper container.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3405417

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-41022

(43) 公開日 平成6年(1994)2月15日

(51) Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 7 C 03/06		Z 9279-4H		
B 0 1 J 31/02	1 0 1	X 7821-4G		
	31/12	X 7821-4C		
C 0 7 C 08/06		A 9279-4H		
// C 0 7 B 61/60	3 0 6			

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21) 出願番号	特願平5-145462	(71) 出願人	330023807 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国51368 レーヴァークー ゼン1番バイエルヴェルク
(22) 出願日	平成5年(1993)5月20日	(72) 発明者	バウル・バグナー ドイツ連邦共和国デー4009デュッセルドル フ・フリートホフシュトラッセ12
(31) 優先権主張番号	P 4 2 1 8 0 6 1, 9	(72) 発明者	ノルベルト・シエン ドイツ連邦共和国デー4150クレープエル ト・ビルヘルムスホーフアレー22
(32) 優先日	1992年6月1日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも1個の芳香族エステル基を有する有機カーボネートの製造方法

(57) 【要約】

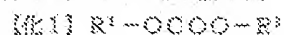
【構成】 一方では少なくとも1個の脂肪族エステル基を含有するカーボネートと、他方ではフェノールまたはアルキルアリアルカーボネートとからの、反応生成物の同一の反応器への多回再循環と生成物流の適当な容器への中間的貯蔵とを用いるカラム型反応器中での接触エステル交換によるアリアルカーボネートの連続的な製造方法。

【効果】 本発明によれば、かなり増加したエステル交換生成物と減少したフェノールとを含有する所望の組成物が得られる。

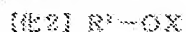
1

【特許請求の範囲】

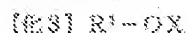
【請求項1】 カラムの底部から液状に取り出した少なくとも1個の芳香族エステル基を有するカーボネート、なお未反応のフェノール、および恐らくは少量の少なくとも1個の脂肪族エステル基を有するカーボネートを含有する底部生成物をさらに1ないし10回、好ましくは1ないし5回、底部生成物の中間的貯蔵部を有する同一の反応器を通過させ、少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネートの追加は使用する最後の1〜4回の通過の際には省略してもよいことを特徴とする、0.1〜10モルの、好ましくは0.2〜5モルの、特に好ましくは0.8〜3モルの、いずれの場合にも少なくとも1個の式



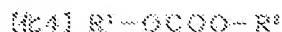
式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1 - C_{10} -アルキルを表し、 R^2 は R^1 とは独立に R^1 の意味の範囲を推定することもでき、直鎖の、または枝分かれのある C_1 - C_{10} -アルキルを表すこともできるの脂肪族エステル基を有する有機カーボネートと1モルのいずれの場合にも式



式中、 R^3 はフェニルもしくはナフチル、またはそのいずれもが直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1 - C_{10} -アルキル、直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1 - C_{10} -アルコキシ、シアノおよび/またはハロゲンにより置換ないし三置換されているフェニルもしくはナフチルを表し、 X は水素または直鎖の、もしくは枝分かれのあるアルキル基を有する $-\text{C}-\text{O}-\text{C}_1$ - C_{10} -アルキルを表すのフェノール性化合物との、それ自体は公知のエステル交換触媒の存在下における、カラム型反応器中 60〜320℃ での接触反応による、少なくとも1個の芳香族エステル基を含有する有機カーボネートをカラムの底部から取り出し、反応生成物として同時に生成する式



式中、 X および R^2 は上記の意味を有するのアルコール性化合物をカラムの頂部から取り出す、少なくとも1個の式



式中、 R^1 および R^2 は上記の範囲の意味を表すの芳香族エステル基を有する有機カーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、一方では少なくとも1個の脂肪族エステル基を含有するカーボネートと、他方ではフェノールまたはアルキルアリールカーボネートとからの、反応生成物の同一の反応器への多回再循環と生成物の適当な容器への中間的貯蔵とを用いるカラム型反応器中での接触エステル交換によるアリールカーボネートの連続的な製造方法に関するものである。

【0002】 脂肪族カーボネートとフェノールとから出発するエステル交換による芳香族カーボネートおよび脂

2

肪族芳香族カーボネートの製造は、原理的には公知である。この反応は平衡反応であるが、平衡の位置は脂肪族的に置換されたカーボネートの方向にほとんど完全に移動している。したがって、芳香族カーボネートとアルコールとから脂肪族カーボネートを製造することは比較的容易であるが、芳香族カーボネートに向かって逆方向に反応を進めるためには、高度に好ましくない平衡を効率的に移動させることが必要であり、高度に活性な触媒のみならず、好ましい手順をも使用しなければならない。

【0003】 多数の効率的な触媒、たとえばアルカリ金属水酸化物触媒、金属ハロゲン化物よりなるグループから選択したルイス触媒（ドイツ公開明細書 25 28 413 および 25 52 997）、有機スズ化合物触媒（EP 87 9, EP 880, ドイツ公開明細書 34 45 552, EP 338 760）、鉛化合物触媒（JP-57/176 932）およびルイス酸/プロトン酸触媒（ドイツ公開明細書 34 45 553）が、フェノールによる脂肪族カーボネートのエステル交換に推奨されている。これらの公知の方法においては、エステル交換法を大気圧下で、または大気圧以上の圧力下で、必要ならば付加的な分離カラムを使用して回分式反応器中で実施する。最も活性な触媒を使用しても、僅かに約 50 % のフェノールの平均転化率を達成するにも何時間もの反応時間が必要である。たとえば、フェノールとジエチルカーボネートとの、種々の有機スズ化合物を用いる 180℃ での回分法によるエステル交換においては、ドイツ公開明細書 34 45 552 に記載されているように、約 24 時間の反応ののちにはじめて約 20 % の程度の大きさのジフェニルカーボネートの収率が達成されるに過ぎず、有機スズ触媒を採用するフェノールとジメチルカーボネートとの回分式エステル交換においても、EP 879 に記載されているように、30 時間後のフェノールの転化率は理論値の 24 % である。

【0004】 これは、極めて貧弱な空時収率のために高い反応温度での長い滞留時間が必要であるので、余分のエネルギーを必要とする蒸留のための高度の労力を不完全なエステル交換の故に付加的に適用しなければならない工業的な工程の意味では、好ましくない熱力学的条件のために、高度に活性な触媒系を使用しても貯槽中または加圧オートクレーブ中での上記のエステル交換反応が高度に不利な状態でしか進行し得ないことを意味する。

【0005】 この種の工程はまた特に、高度に選択的なエステル交換触媒を使用し、高温で何時間もの長い滞留時間でも有意の量の副反応、たとえばエーテル生成および二酸化炭素の放出が生ずるので不利である。

【0006】 したがって、エステル交換中に生成するアルコールをモレキュラーシーブに吸着させて、可能な限り迅速に反応の平衡を所望の生成物の方向に移動させる試みがなされた（ドイツ公開明細書 33 68 921）。この方法の記述から、反応により生成したアルコールの吸着

には、遊離するアルコールの量をはるかに超える大量のモレキュラーシーブが必要であることが示されている。加えて、使用するモレキュラーシーブは短時間の使用ののちにも再生しなければならず、アルキルアリールカーボネート中間体の転化速度は比較的に遅い。したがって、この方法も工業的に有利には適用し得ないように見える。

【0007】平衡反応、特にエステル化およびエステル交換をカラム中で実施してこの様式で反応を加速し、かつ所望の生成物の方向に平衡を移動させることは公知の方法である(化学工業技術 (Chem. Ing. Techn.) 49, 1 51 (1977); ドイツ公開明細書 38 09 417; 化学工業技術 (Chem. Ing. Techn.) 62, 226 (1990); ウルマン工業化学事典 (Ullmanns Encyclopaedie der techn. Chemie), 第4版, 第3巻, 375 ページ以下 (1973)。WO 91/09832 = EP 0 461 274 に記載されている。連続的に結合したカラム中で多段階様式で反応を実施する芳香族カーボネートの製造用の連続的なエステル交換法は、この反応原理の最適化された発展である。記載されているカラム中でフェノールをジアルキルカーボネートと反応させ、脂肪族アルコールである低沸点の反応生成物を未反応のジアルキルカーボネートとともにカラムの頂部を経由して取り出し、アルキルアリールカーボネートおよび恐らくはジアリールカーボネートであるより高沸点の反応生成物はカラムの底部で取り出す。さらに下流のカラムでは、既に生成しているアルキルアリールカーボネートを反応させて所望の最終生成物であるジアリールカーボネートを形成させる。カップリング生成物として生成したジアルキルカーボネートおよび恐らくはアルコール、ならびになお未反応のフェノールはカラムの頂部末端で取り出し、部分的に、または完全に第1のカラムに再循環させる。しかし、実施例の具体例および記載されている工程表から推論し得るように、第1のエステル交換カラムにおけるフェノールとジアルキルカーボネートとの転化率は、高温高圧および 100 ないし 300 % というジアルキルカーボネートの大過剰のような好ましい条件下においても低い値に限定され、WO 91/09832 の実施例 10 のような好ましい場合においても、底部は約 16 重量%の、基本的にメチルフェニルカーボネートであるエステル交換生成物を含有するのみである。

【0008】これは、続く第2のカラムにおいて、既にアルキルフェニルカーボネートが生成している出発物質の僅かな部分のみが、基本的にフェノールよりなる圧倒的に多量の残余の部分を蒸留装置の頂部を経由して取り出し、継続的に第1のカラムに戻さなければならないという不利な結果を伴って、最終生成物のジアリールカーボネートに転化し得ることを意味する。

【0009】不均衡に大きい蒸留のための労力とエネルギー消費とをこれに適用しなければならない。使用するカラムは、単位時間あたりの生成物の所定の量のために

大きな容量を持たなければならない、高い投資費用を必要とする。特に、好ましくは真空中で行われる大量のフェノール、ジアルキルカーボネートおよび、恐らくはアルコールの蒸留除去では大量の気体が発生し、極めて大きなカラムを必要とするので経費が高み、操作が困難である。その上、蒸留の連続的に作動する、その生成物流がそれぞれ相互に独立である連続的に連結されたカラムの制御は複雑で困難である。

【0010】しかし、この場合に観察されるものと全く同様に、エステル交換がカラム中でしばしばより迅速に進行することは周知されているので、不満足ではあるが WO 91/09832 により達成された改良は驚くべきものではない。得られる転化率は極めて低く、高温高圧の最適条件下でも、すなわち、極めて大きな経費を払っても、好ましくない平衡位置 ($K = 10^{-3}$) にかからず実質的にこれ以上増大させ得ないことが明らかに推定される。この種の好ましくない平衡位置は、平衡状態においては僅かに約 2 ないし 3 重量%の生成物が存在し、転化率は生成物の成分、ここでは反応により生成したアルコールを除去した場合にはじめてさらに増大させることができ、反応系を再度平衡に達せしめ得ることを意味する。この方法は数回繰り返さなければならないであろう。この場合のように平衡が徐々に成立する場合には、極めて長い、多重トレイカラムを使用しなければならない、これは、低い負荷と低い空時収率でのみ作動することが可能であろう。この種の条件は、WO 91/09832 では明らかに実現不可能であると考えられていた。

【0011】したがって、エステル交換法の改良の目的は、適当な条件下で適当な反応装置を用い、連続的な、可能な限り簡単な方法で、従来より大きなフェノールの転化率と底部生成物中におけるフェノールの従来より低い残留物含有量とを実現することでなければならない。

【0012】この目的は、本発明記載の半連続接触エステル交換法により、ここで達成することができる。生成物流はカラム型の反応器を繰り返し通過し、驚くべきことには、その結果としてかなり増加したエステル交換生成物と減少したフェノールとを含有する所望の組成物が得られる。カラムの一回通過で得られる生成物は、上記の方法とは対照的に蒸留による濃縮を必要とせず、先行するカラム通過で得られた液体形状でポンプ移送によりカラムの上部に戻されるので、蒸留の労力は省略される。連続工程の達成を可能にするために、カラムを繰り返し使用する場合には生成物流を 2 個または 3 個以上の分割された室を有する適当な容器に中間的に貯蔵し、ついで、これらの室のそれぞれからカラムに戻す。この種の手順は簡単な装置、すなわち、最も簡単な場合にはカラムと適当な経費のかからない中間的な貯蔵室、およびその上に簡単な制御方法を必要とするのみであり、これが究極的には低額の投資を意味する。出発物質と生成物流とを固定時間サイクル中でのタイマーにより、主

たは、たとえばあらかじめ設定した生成物組成もしくは温度を経て制御することができ、生成物流の組成が代表的な簡単な制御変数であるので、工程制御の複雑さは極めて低いものである。

【0013】複数のカラムを使用する場合には、WO 91/09852 に記載されているように、付随する付属装置および制御装置は各カラムに設置しなければならず、個々の制御変数が相互に幾種のモードで依存するので、制御には、本発明記載の方法よりはるかに大きな複雑性が要求される。本発明記載の工程設計においては、未反応の出発物質の蒸留による分離ははるかに高い転化率でのみ起こり得るので、有意に小さい反応空間とより少量のエネルギーとが必要とされるに過ぎない。特に所望のアリーールカーボネートの平衡位置 ($K = 10^3$) が極めて好ましくないという事実の観点からは、本発明記載の方法を用いて、先行技術との比較でこの種の転化率のかなりの増加が可能であることは、最高度に驚くべき事実であるに相違ない。

【0014】したがって本発明は、カラムの底部から液状で取り出した少なくとも1個の芳香族エステル基を有するカーボネート、なお未反応のフェノール、およびさらに少量の少なくとも1個の脂肪族エステル基を有するカーボネートを含有する底部生成物をさらに1ないし10回、好ましくは1ないし5回、底部生成物の中間的貯蔵部を有する同一の反応器を通過させ、少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネートの追加の添加は使用する最後の1〜4回の通過の際には省略してもよいことを特徴とする、0.1〜10モルの、好ましくは0.2〜5モルの、特に好ましくは0.5〜3モルの、いずれの場合にも少なくとも1個の式

【0015】

【化5】



式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_6 -アルキルを表し、 R^2 は R^1 とは独立に R^1 の意味の範囲を推定することもでき、直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_6 -アルキルを表すこともできるの脂肪族エステル基を有する有機カーボネートと1モルのいずれの場合にも式

【0016】

【化6】



式中、 R^1 はフェニルもしくはナフチル、またはそのいずれもが直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1-C_6 -アルキル、直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1-C_6 -アルコキシ、シアノおよび/またはハロゲンにより置換ないし三置換されているフェニルもしくはナフチルを表し、 X は水素または直鎖の、もしくは枝分かれのあるアルキル基を有する $-COO-C_1-C_6$ -アルキルを表すのフェノール性化合物との、それ自体は公知のエステル

交換触媒の存在下における、カラム型反応器中 60〜320℃ での接触反応による、少なくとも1個の芳香族エステル基を含有する有機カーボネートをカラムの底部から取り出し、反応生成物として同時に生成する式

【0017】

【化7】



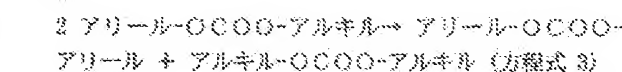
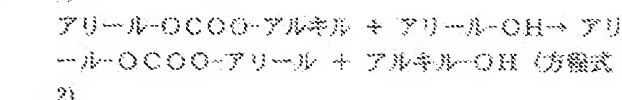
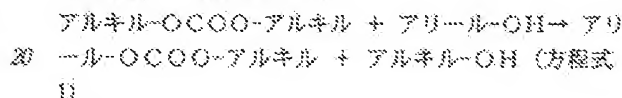
式中、 X および R^1 は上記の意味を有するのアルコール性化合物をカラムの頂部から取り出す、少なくとも1個の式

【0018】

【化8】



式中、 R^1 および R^2 は上記の範囲の意味を表すの芳香族エステル基を有する有機カーボネートの製造方法に関するものである。本発明記載の方法におけるエステル交換には、以下の方程式に一般化された形式で示されるような複数の反応が含まれる：



ジアリーールカーボネートの生成において、脂肪族エステル基から芳香族エステル基へのエステル交換は2段階で進行し、方程式1の意味でのアルキルアリーールカーボネートは第1のエステル交換段階の生成物として通過する。

【0019】方程式3はさらに、混合アルキルアリーールカーボネートから対称ジアリーールカーボネートと所望のジアリーールカーボネートとの双方が生成する不均化反応をも示している。アルキルアリーールカーボネートを所望の反応生成物として得ることも、すなわち第1のエステル交換段階のみを作用させることも可能である。さらに、種々のフェノールの混合物を用いて非対称ジアリーールカーボネートを得ることも可能である。

【0020】直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_6 -アルキルを有する同一の、または異なる脂肪族エステル基を有するジアリーールカーボネートが使用される。この種のジアリーールカーボネートは当業者には公知の物質であり、公知の方法で製造することができる。経費を減少させるために、一般には対称ジアリーールカーボネートを出発物質として使用する。

【0021】直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_6 -アルキルは、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルまたはヘキシルである。

7

【0022】前項の、または枝分かれのある C_1-C_6 -アルコキシは、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシまたはイソブトキシである。ハロゲンはたとえばフッ素、塩素または臭素、好ましくはフッ素または塩素、特に好ましくは塩素である。

【0023】芳香族エステル基はフェノールから、またはナフトールから、好ましくはフェノールから誘導することができ、上記の様式で一置換ないし三置換、好ましくは一置換または二置換、特に好ましくは一置換されていてよい。シアノ置換基は一般には置換基としては一回現れるのみである。未置換フェノールを援用する本発明記載のエステル交換法が特に極めて重要である。

【0024】本発明に従って使用し得る式 (III) の範囲に入るフェノールは、X が水素を表す場合には、たとえば未置換フェノール、*o*-, *m*- または *p*-クレゾール、*o*-, *m*- または *p*-クロロフェノール、*o*-, *m*- または *p*-エチルフェノール、*o*-, *m*- または *p*-プロピルフェノール、*o*-, *m*- または *p*-メトキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,4,6-ジメチルフェノール、1-ナフトールおよび2-ナフトールである。

【0025】したがって、好適に使用し得るフェノールは、一般的には式

【0026】

【化9】

$R^{12}-OH$ (V)

式中、 R^{12} はフェニルまたは C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルコキシもしくは塩素により一置換されているフェニルを表すものである。

【0027】これらの中では未置換のフェノールが特に好ましい。

【0028】使用する少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネートは、好ましくは式

【0029】

【化10】

$R^3-O-COO-R^4$ (VI)

式中、 R^3 は上記の意味を有する対称ジアルキルカーボネートである。

【0030】本発明に従って使用し得るジアルキルカーボネートは、たとえばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートおよびジヘキシルカーボネートである。好適に使用されるジアルキルカーボネートはジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートである。

【0031】本発明に従って使用し得るジアリールカーボネートは、たとえばジフェニルカーボネート、対称置換および非対称置換ビスクレシルカーボネートの各異性体、対称置換および非対称置換ビス(クロロフェニル)カーボネートの各異性体、対称置換および非対称置換ビス(メトキシフェニル)カーボネートの各異性体、対称

8

置換および非対称置換ビス-(エトキシフェニル)カーボネートの各異性体、ビス-(2,6-ジメチルフェニル)カーボネート、ビス-(2,4-ジメチルフェニル)カーボネート、ジ-1-ナフチルカーボネートおよびジ-2-ナフチルカーボネート、ならびに、さらに非対称置換ジアリールカーボネート、たとえばクレシルフェニルカーボネートの各異性体、クロロフェニルフェニルカーボネートの各異性体、メトキシフェニルカーボネートの各異性体、ナフチルフェニルカーボネートの各異性体および1-ナフチル2-ナフチルカーボネートである。

【0032】本発明に従って好適に製造し得るジアリールカーボネートは、式

【0033】

【化11】 $R^{13}-O-COO-R^{14}$ (VII) および $R^{15}-O-COO-R^{16}$ (VIII)

式中、 R^{13} および R^{14} は相互に独立に、 R^{13} に関して上に与えた意味の範囲を有するものである。

【0034】特に好適に製造し得るジアリールカーボネートはジフェニルカーボネートである。

【0035】本発明に従って製造し得るアルキルアリールカーボネートは、たとえば C_1-C_6 -アルキルフェニルカーボネートたとえばメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネートおよびヘキシルフェニルカーボネート、 C_1-C_6 -アルキル(*o*-, *m*-, *p*-クレシル)カーボネートたとえばメチル *o*-クレシルカーボネート、メチル *p*-クレシルカーボネート、エチル *o*-クレシルカーボネート、エチル *p*-クレシルカーボネート、 C_1-C_6 -アルキル(*o*-, *m*-, *p*-クロロフェニル)カーボネートたとえばメチル *p*-クロロフェニルカーボネートまたはエチル *p*-クロロフェニルカーボネート、ならびに類似の化合物である。特に好適に製造し得るアルキルアリールカーボネートはメチルフェニルカーボネートおよびエチルフェニルカーボネートである。

【0036】本発明に従えば、第1のカラム通過後の底部生成物はさらに少なくとも1回、一般にはさらに1ないし10回、好ましくはさらに1ないし5回通過させる。取り出された底部生成物は液相に留まっているので、蒸留による濃縮は省略される。底部生成物はほぼ取り出された温度に留まっているので、かなりの熱が系内に残存している。

【0037】底部生成物は、装置の使用に關して特に好都合な形状でさらに1回ないし10回以内、同一のカラムの通過に要され、この目的のために中間的な貯蔵が採用される(連続的半バッチ法)。この多相法を図1を参照して記述する。

【0038】第1の相においては、配管 (D) を經由して、所望ならば触媒とともに、ガラム (A) の頂部にフェノールを供給し、ジアルキルカーボネートは気相で、

これとは反対の方向にカラムの脚部から導入する。向流的に導入されるジアルキルカーボネート流は少量の、好ましくは全ジアルキルカーボネート流を基準にして < 5 重量% の、特に好ましくは < 1 重量% の基本的なアルコールを含有していてもよいが、(7)におけるジアルキルカーボネートの無アルコール計量導入が特に極めて好ましい。低沸点生成物は配管(8)を経由してカラムの頂部に取り出し、高沸点反応生成物はカラムの脚部で取り出し、(2)または(3)を経由して中間的な貯蔵部(B)の室(B.1)に、これが満たされるまで移送する。中間的な貯蔵部は複数の貯槽よりなるものであってもよいが、図1にはその2個、すなわち(B.1)および(B.2)のみが図示されている。

【0099】ついでフェノール供給原料(1)を第2の相で遮断し、中間的な貯蔵の対象であった生成物を(4)を経由してカラムの頂端部に戻し、この間にジアルキルカーボネートを(7)を経て向流で再度計量導入することができる。この間にカラムの脚部を離れた生成物をここで、第2の中間的な貯槽(B.2)に、これが満たされるまで集める。これに替えて、貯槽(B.1)または(B.2)に入れている中間体の混合物をここで、ジアルキルカーボネートを向流させながら、所望のエステル交換度または、全エステル交換混合物を基準にして > 5 重量%、好ましくは > 20 重量%、特に好ましくは > 30 重量% のフェノールが可能であるフェノール消費が達成されるまで循環させることもできる。ついで第3の相において、中間体の混合物を上と同様の様式で、ただ、ジアルキルカーボネートの向流を用いることなく、存在するアルキルアリールカーボネートがほとんど完全に所望のジアリールカーボネートに転化するまで(4)を経由して循環させる。第4の、したがって最後の相においては、所望ならば、存在する全てのフェノールまたはアルキルアリールカーボネートを頂部を経由して、また同様に(8)を経由して蒸留により消滅させ、生成物の混合物は上記の様式で、温度を上昇させるか、またはカラム内の圧力を低下させて、さらにカラムを通して循環させることが可能である。この段階の最後に、ここで既にほとんど純粋な、可能性としては触媒をなお含有し得る生成物を(10)を経由してカラムの脚部に供給し、所望ならば精製段階に供給する。使用する中間的な貯蔵容器の大きさは、所望の生成物量および反応に必要な時間に応じて変化する。

【0040】(5)はカラムへの還流を表し、(6)は底部のリボイラーを通過する回路である。触媒は必要に応じて(6)で添加することができる。熱交換器には番号を付してないが、図に示されていないポンプおよびバルブとして当業者には周知されている。

【0041】さらに、本発明記載の方法を使用すれば、上記の各反応相の一部を実施することも、たとえば方程式2に示されるエステル交換の意味でアルキルアリール

ルカーボネートをフェノールと、または方程式3に示される不均化反応の意味でそれ自体と反応させて、相4で記述したようにジアルキルカーボネートを向流で供給することなくジアリールカーボネートを形成させることも明らかに可能である。同様に、相1および2、すなわちフェノールとジアルキルカーボネートとの反応のみを実行することも可能である。

【0042】使用するカラム型の反応器は、最も簡単な場合には、蒸留に使用する通常の詰め込み充填物または配列充填物を充填した等温加熱管であり、その頂部には、所望ならば溶解した形状の触媒を含有していてもよいフェノールを供給する。使用するジアルキルカーボネートは下方から蒸気の形状で向流で供給する。低沸点生成物、反応により生じたアルコールおよびジアルキルカーボネートはカラムの頂部で連続的に取り出し、高沸点生成物、アルキルフェニルカーボネート、フェノールおよび可能性としてはジアリールカーボネートはカラムの下部で連続的に取り出して、2個または3個以上の分割された室を有する中間貯蔵部に送る。

【0043】カラムは下部において比較的高温で作動するストリップング部を有していてもよく、ここで、添加したジアルキルカーボネートの流下する液相からの完全な分離に基本的なものが達成され、ジアルキルカーボネートは蒸気相でカラムのエステル交換領域に戻される。加えて、このカラムは上部に富化部分を有していてもよく、これが共蒸発したフェノールまたはアルキルフェニルカーボネートを低沸点の反応で生じたアルコールまたはジアルキルカーボネートから分離し、これを液体形状でカラムのエステル交換部に戻す。

【0044】比較的大きなカラムを使用する場合には、反応に必要なエネルギーをジャケット加熱を経由してではなく、使用するフェノールと供給するジアルキルカーボネートとの双方を気体状態で供給して導入するのが好都合である。添加するフェノール用の加熱エネルギーおよびジアルキルカーボネート用の蒸発エネルギーは、別個の蒸発器またはカラムに集積した蒸発器を経由して供給することができる。エステル交換の大部分が進行するカラムの中央部においては、残余の部分の直径の4倍までのカラム直径の増大が有利であり得る。加えて、内部熱交換器または外部熱交換器をカラム内に設置して反応熱を補償することもできる。カラムは全長を通じて同一温度であってもよく、温度勾配を保持していてもよい。エステル交換部、ストリップング部および富化部の設計は、当業者により実行され得る。使用する詰め込み充填物または配列充填物は、たとえばウルマン工業化学事典(Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie), 第4版, 2巻, 528ページ以下に、または関連する装置の製造家の製造家パンフレットに記載されているような、それ自体は蒸留用に慣用的なものである。挙げ得る例は：種々の材料、たとえばガラス、石材、磁器、

11

ステンレススチールまたはプラスチックで製造したラッシュリングおよびボールリング、ベルルサドル、インターバックパッキングであり、特に金属を使用する場合には、織り込み加工または編み上げ加工することが可能である。大きな表面積、良好な流れ、および液相の十分な滞留時間を有する詰め込み充填物および配列充填物が好ましい。

【0045】これらはたとえばボールリングおよびノボロックスリング、ベルルサドル、BX パッキング、モンツバック、メラバック、メラドゥーア、カラバックおよびCY パッキングである。

【0046】しかし、本発明記載の方法に適したものは充填カラムのみではなく、好ましくは固定された内容物を持つものである。適当なものは、一般的には、さらに異なる設計でも與れ得るトレーカラム、たとえば篩トレー、バブルキャップトレー、バルブトレー、トンネルトレーおよび遠心トレーを有するものである。これらの中では、高度の滞留時間を良好な質量移送とともに有するバブルキャップトレーまたはバルブトレー、たとえば高い逆流防止堰を装備したものが特に好ましい。カラムは、所望ならば触媒をも溶解した、また、懸濁した形状で含有するフェノールまたはアルキルアリールカーボネートが液体として上半部に、好ましくは上部の 1/3 に、好ましくはカラム中のこの位置で支配的な温度で供給されるように作動させる。これに替えて、触媒を別個に、反応で生成したアルコールに、または系の外の適当な不溶性溶媒に溶解した形状で導入することもできる。不均一触媒を使用する場合には、これは上記の詰め込み充填物との混合物で、詰め込み充填物に替わる適当な形状で、またはカラムトレーに設置された触媒床として使用することができる。一般には蒸気の形状のジアルキルカーボネートはカラムの下半部に、好ましくは、恐らく存在するストリップング領域の上に供給する。さらに、その組成がカラム中のこの位置での蒸気相のものに相当するジアルキルカーボネートと反応により生成したアルコールとの混合物を、ジアルキルカーボネートの計量導入の上の位置に付加的に供給するのも好都合であり得る。

【0047】その他の好適な方法は、カラムの1箇所または2箇所以上の位置で気相を取り出し、これを新しい気体ジアルキルカーボネートで置き換えることよりなるものである。反応により生成したアルコールは、エステル交換領域を通過したのちに、好ましくは富化領域を通過したのちにカラムの頂部で取り出す。これは一般には、なお過剰の、または未反応のジアルキルカーボネートを含有する。エステル交換領域および好ましくはストリップング部の一回通過ののちに、アルキルアリールカーボネートと過剰の、または未反応のフェノール、可能性としては既に生成した少量のジアルキルカーボネート、および、可能性としては可溶性の触媒との混合物が

12

カラムの脚部で離脱する。

【0048】この混合物を、複数の分割された室を有する容器の一室に、この室が満たされるまで集め、好ましくはこの混合物をほぼカラムの内部を支配する温度で液相に保つが、これは熱絶縁により、または別個の加熱により行う。ついで、新しいフェノールまたはアルキルアリールカーボネートの(1)を経由する供給を中断して、この混合物を配管(4)を経由してカラムに戻す。この間に、カラムの脚部で生成した生成物の混合物を容器の第2のに個別の室に集める。この様式で、上記の反応相を順次を実施することができる。特に本件方法の第3の相中で温度を、また、所望ならば圧力を、反応の進行につれて上昇させることも可能であり、多くの場合に好都合である。

【0049】カラム中で使用する出発物質のモル比は、使用するフェノール1モルあたり0.1 - 10モル、好ましくは0.2 - 5モル、特に好ましくは0.5 - 3モルのジアルキルカーボネートの範囲で変化する。

【0050】本発明記載の方法はカラム中 60 - 320°C の温度で、好ましくは 120 - 250°C の温度で、特に好ましくは 140 - 240°C の温度で実施することができる。好適に適用される温度勾配は与えられた温度範囲内にあり、カラムの頂部からカラムの脚部の方向に上昇する。この場合には、エステル交換領域における反応温度が使用するフェノールの蒸発温度を超えないことが保証されていなければならない。したがって、本発明記載のエステル交換を大気圧でのみならず、50 ミリバールないし 20 バールの昇圧または減圧で実施するのも有利である。好ましい圧力範囲は 0.8 ないし 15 バール、特に好ましい圧力範囲は 1 ないし 10 バールである。

【0051】カラムの空時負荷は、有効カラム体積 1 ml あたり毎時の反応剤の全量 0.05 - 10 g、好ましくは 0.1 - 5 g/ml/時、特に好ましくは 0.2 - 3 g/ml/時であり、この場合の有効カラム体積は詰め込み充填物の体積、または固定内容物が占めている体積である。

【0052】本発明記載の方法に有用な、本発明記載の方法の全ての相に同一であってもよい触媒は文献において公知である。この種の触媒は、たとえばアルカリ(アルカリ土類)金属、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウムおよびカルシウムの、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムの、特に好ましくはリチウム、ナトリウムおよびカリウムの水素化物、水酸化物、酸化物、アルコール、アミドまたは塩である(US-3 642 858, US-3 808 201, EP 1062)。アルコールを使用する場合には、これを単体アルカリ金属と本発明に従って反応させるアルコールとを用いて、本発明記載の工程内で形成させることもできる。アルカリ(アルカリ土類)金属の塩には、有機酸または無機酸、たとえば酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、ス

13

テアリン酸、炭酸（炭酸塩または炭酸水素塩）、塩酸、臭化水素酸もしくはヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、リン酸、ヒドロシアン酸、チオシアン酸、ホウ酸、スズ酸、C₁-C₁₈-スタノン酸またはアンチモン酸のものが可能である。好適なアルカリ（アルカリ土類）金属の化合物は酸化物、水酸化物、アルコラート、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩および炭酸水素塩であって、水酸化物、アルコラート、酢酸塩、安息香酸塩または炭酸塩が特に好適に使用される。

【0053】この種のアルカリ（アルカリ土類）金属化合物（可能性としては遊離のアルカリ金属から工程内で形成されたもの）は、反応させる反応混合物を基準にして0.001ないし2重量%の、好ましくは0.005ないし0.9重量%の、特に好ましくは0.01ないし0.5重量%の量で使用する。

【0054】本発明に従って使用し得る他の触媒はルイス酸金属化合物、たとえば式中のXがハロゲン、アセトキシ、アルコキシまたはアリーロキシを表すAlX₃、TiX₃、UX₃、TiX₄、VOX₃、VX₅、ZnX₂、P₂X₅およびSnX₄（ドイツ公開明細書3528412、2552907）、たとえば四塩化チタニウム、チタニウムテトラフェノキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロピラート、チタニウムテトラデシラート、スズテトライソオクチラートおよびアルミニウムトリイソプロピラート、加えて、0.001ないし20重量%の、式中のYが、そのR¹がC₁-C₁₈-アルキル、C₁-C₁₈-アリールまたはC₁-C₁₈-アルキルアリールを表す基OCOR¹、OHまたはOR¹を表し、R¹がR²とは独立にR²の意味範囲を有し、xが1ないし3の整数を表す一般式(R*30)



(IX)

式中、X¹およびX²は相互に独立にOH、SCN、OR¹、OCOR¹またはハロゲンを表し、R¹はアルキルまたはアリールを表すを有するものである（EP 0338760）。

【0056】本発明に従って使用し得る他の触媒は、カーボネート1モルあたり0.001ないし1モルの、好ましくは0.005ないし0.25モルの量の、可能性としてはトリオルガノホスフィン、キレート化合物またはアルカリ金属ハロゲン化物と共存する鉛化合物、たとえばPb(OH)₂・2PbCO₃、Pb(OCO-CH₃)₂、Pb(OCO-CH₃)₂・2LiCl、Pb(OCO-CH₃)₂・2PPh₃、他の鉛(II)および鉛(IV)化合物、たとえばPbO、PbO₂、赤色酸化鉛、無鉛酸塩（PbO²⁺）および鉛酸塩（PbO⁴⁺）（JP 57/176922、JP 01/093560）、酢酸鉄(III)（JP 51/172852）、加えて銅塩および/または金属錯体、たとえばアルカリ金属、銅、チタニウムまたは鉄の金属錯体（JP 89/005585）、ルイス酸とプロトン酸との組合わせ（ドイツ公開明細書3445553）または元素Sc、Cr、Mn、W、Mo、

14

*)、 $\text{R}^1-Sn(Y)_x$ の有機スズ化合物、アルキル基に1-

12個のC原子を有するジアルキルスズ化合物、またはビス-(トリアルキルスズ)化合物、たとえば酢酸トリメチルスズ、安息香酸トリエチルスズ、酢酸トリブチルスズ、酢酸トリフェニルスズ、二酢酸ジブチルスズ、ニラウリン酸ジブチルスズ、ニラウリン酸ジオクチルスズ、アジピン酸ジブチルスズ、ジブチルジメトキシスズ、グリコール酸ジメチルスズ、ジブチルジエトキシスズ、水酸化トリエチルスズ、ヘキサエチルジスタノキサン、ヘキサブチルジスタノキサン、酸化ジブチルスズ、ブチルスズトリイソオクチラート、オクチルスズトリイソオクチラート、ブチルスタノン酸およびオクチルスタノン酸（EP 000879、000880、0039452、ドイツ公開明細書3445555、JP 79/63023）、式-[R¹, R²-Sn-O]-の重合体スズ化合物、たとえばポリ-[オキシ-(ジブチルスタニレン)]、ポリ-[オキシ-(ジオクチルスタニレン)]、ポリ-[オキシ-(ブチルフェニルスタニレン)]およびポリ-[オキシ-(ジフェニルスタニレン)]（ドイツ公開明細書3445552）、炭酸ジエステルを基準にして0.001ないし20重量%、好ましくは0.005ないし5重量%の量の式-[R¹Sn(OH)-O]-の重合体ヒドロキシスタノキサン、たとえばポリ-(エチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ-(ブチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ-(オクチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ-(ウンデシルヒドロキシスタノキサン)およびポリ-(ドデシルヒドロキシスタノキサン)（DE 4006520）である。本発明に従って使用し得る他のスズ化合物は酸化スズ(II)、または式

【0055】

【化1.2】

Am, Ga, In, Bi, Te およびランタニドの化合物（EP 0338760）である。

【0057】さらに、不均一触媒系も本発明記載の方法に使用することができる。この種の系は、たとえばハロゲン化ケイ素とハロゲン化チタニウムとの同時加水分解により製造し得るケイ素とチタニウムとの混合酸化物（JP 54/126617）および>20 m²/gの高いBET表面積を有する二酸化チタニウム（ドイツ公開明細書4036594）である。

【0058】本発明記載の方法に好適に使用し得る触媒はスズ化合物、チタニウム化合物およびジルコニウム化合物、ならびに上記のアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物であり、特に好適に使用し得る触媒は有機スズ化合物ならびにチタニウムのテトラアルコラートおよびテトラフェノラートである。

【0059】使用する触媒の量は、使用するフェノール成分またはアルキルアリールカーボネートを基準にして0.01ないし10モル%、好ましくは0.05ないし5モル%、特に好ましくは0.01ないし2モル%である

15

が、文献に挙げられている量とは若干異なっているがよい。

【0060】以下の各実施例は本発明を具体的な用語で記述することを意図したものであって、これらの実施例に限定することを意図したものではない。

【0061】

【実施例】

実施例1

150 g/時の、フェノールと 0.5 モル%のポリ-[オキシ-(ブチルヒドロキシシタニレン)] $[-(C_4H_9SiO)(OH)-]$ の 180℃ に予熱した液体混合物を、長さ 185 cm、直径 28 mm の、180℃ に等温的に温度制御された、V4A ステンレススチール編メッシュリング (3 × 3 mm) を充填したカラムの頂部に連続的に計量導入した。別個の装置で発生させておいた 150 g/時の気体ジメチルカーボネートをこの液流に対して向流で供給し、カラムの底部の 35 cm 上でカラムに導入した。短い富化部分 (還流分離器を装備した 15 cm の断熱カラム) を有するカラムの頂端部でメタノールとジメチルカーボネートとの混合物 (頂端部生成物) を連続的に取り出し、短いストリップ部分 (35 cm の油熱管コイル蒸発器) を有するカラムの底部では、15.1 重量%のメチルフェニルカーボネート、1.6 重量%のジフェニルカーボネート、83.3 重量%のフェノールおよび触媒の混合物 (底部生成物) 162 g/時を連続的に取り出した。4.5 時間の間に集めた底部生成物を中間的貯蔵の対象とし、第1回の通過の完了後に再度、同一の空時負荷でカラムの頂部に供給し、気体ジメチルカーボネートをこれに対して向流で、第1回の通過と変わらない条件下で供給した。この回は 36.3 重量%のメチルフェニルカーボネート、7.9 重量%のジフェニルカーボネートおよび 65.8 重量%のフェノールの混合物 173 g/時を触媒とともにカラムの底部で取り出した (第2回の通過)。第2回の通過から得られた生成物の、ジメチルカーボネートの向流を伴う第3回の通過においては、28.6 重量%のメチルフェニルカーボネート、10.5 重量%のジフェニルカーボネートおよび 60.8 重量%のフェノールの組成を有する底部生成物 180 g/時を得た。これは、3 回のカラム通過を基準にして、メチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートとの形成に関して 0.21 kg/l/時の空時収率に相当する。次にこの混合物をカラムの頂部で、ジメチルカーボネートの向流を使用することなく第4回の通過に供給した場合には、8.8 重量%のメチルフェニルカーボネート、34.7 重量%のジフェニルカーボネートおよび 66.4 重量%のフェノールの組成を有する底部生成物 196 g/時が得られたが、これは、4 回のカラム通過を基準にして 0.020 kg/l/時間のメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートとの形成に関する空時収率を与える。

【0062】実施例2

16

実施例1と同様の方法を選択したが、使用した反応器は長さ 2 m、直径 5 cm の 30 トレーのバブルキャップトレイカラムであった。500 g/時の、フェノールと 0.5 モル%のポリ-[オキシ-(ブチルヒドロキシシタニレン)] とをカラムの頂部で添加し、500 g/時の気体ジメチルカーボネートをカラムの底部で添加した。カラムの1回通過後に、23.2 重量%のメチルフェニルカーボネート、2.1 重量%のジフェニルカーボネートおよび 74.7 重量%のフェノールの組成を有する 554 g/時の底部生成物を得たが、これは、なお触媒を含有していた。この生成物の実施例1に記述した様式での第2回の通過後に、36.8 重量%のメチルフェニルカーボネート、9.1 重量%のジフェニルカーボネートおよび 54.1 重量%のフェノールの組成を有する 615 g/時の底部生成物を得た。第3回のカラム通過後には、45.5 重量%のメチルフェニルカーボネート、14.3 重量%のジフェニルカーボネートおよび 40.2 重量%のフェノールの組成を有する 670 g/時の底部生成物を得た。これは、3 回のカラム通過を基準にして 0.034 kg/l/時のメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートとの形成に関する空時収率に相当する。この底部生成物の、ジメチルカーボネートを向流で導入しない第4回の通過後には、底部生成物は 19.5 重量%のメチルフェニルカーボネート、50.7 重量%のジフェニルカーボネートおよび 35.8 重量%のフェノールの組成を有して、これは、4 回のカラム通過を基準にして 0.032 kg/l/時のメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートとの形成に関する空時収率を与える。ここでも、触媒はいずれの段階でも除去されず、全ての通過において底部生成物とともに再循環された。上記の底部組成はガスクロマトグラフィ分析 (GC) により、重量%組成として測定した。

【0063】上記の実験から、本発明記載の方法を用いて高度のフェノールの転化が実現され得るか、またはフェノールの低い含有量とエステル交換生成物の高い含有量とを有する生成物が得られることが見られる。たとえば実施例2の最終生成物におけるエステル交換生成物の比率はほぼ 65 重量%である。これは、ほぼ 16 重量%のエステル交換生成物が得られるのみである WO 91/09832 に示されているものより、かなり大きい値である。これらの極めて良好な転化率は同一の、またはより良好な全体としての空時収率で得られる。上記の実験例においては、WO 91/09832 に記載されている 0.018 または 0.015 kg/l/時の空時収率と比較して、4 回のカラム通過を通じてのメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートとの合計量を基準にして 0.02 kg/l/時または 0.032 kg/l/時の空時収率が得られた。これは、本発明記載に従えば、WO 91/09832 の触媒のものと同等の反応体積を有する1本のカラムのみを使用し、単位時間あたりに少なくとも同量のアリールカーボ

ネートを製造し得ることを意味する。

【0064】本発明の主たる特徴および態様は以下のとおりである。

【0065】1. カラムの底部から液状で取り出した少なくとも1個の芳香族エステル基を有するカーボネート、なお未反応のフェノール、および恐らくは少量の少なくとも1個の脂肪族エステル基を有するカーボネートを含有する底部生成物をさらに1ないし10回、好ましくは1ないし5回、底部生成物の中間的貯蔵部を有する同一の反応器を通過させ、少なくとも1個の脂肪族エステル基を有する有機カーボネートの追加の添加は使用する最後の1〜4回の通過の際には省略してもよいことを特徴とする、0.1〜10モルの、好ましくは0.2〜5モルの、特に好ましくは0.5〜3モルの、いずれの場合にも少なくとも1個の式

【0066】

【化13】 $R^1-O-COO-R^2$

式中、 R^1 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_8 -アルキルを表し、 R^2 は R^1 とは独立に R^1 の意味の範囲を推定することでも、直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_8 -アルキルを表すことでもできるの脂肪族エステル基を有する有機カーボネートと1モルのいずれの場合にも式

【0067】

【化14】 R^2-O-X

式中、 R^2 はフェニルもしくはナフチル、またはそのいずれもが直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1-C_8 -アルキル、直鎖の、もしくは枝分かれのある C_1-C_8 -アルコキシ、シアノおよび/またはハロゲンにより置換ないし三置換されているフェニルもしくはナフチルを表し、 X は水素または直鎖の、もしくは枝分かれのあるアルキル基を有する $-C(=O)-O-C_1-C_8$ -アルキルを表すのフェノール性化合物との、それ自体は公知のエステル

交換触媒の存在下における、カラム型反応器中 60〜320℃での接触反応による、少なくとも1個の芳香族エステル基を含有する有機カーボネートをカラムの底部から取り出し、反応生成物として同時に生成する式

【0068】

【化15】 R^3-O-X

式中、 X および R^3 は上記の意味を有するのアルコール性化合物をカラムの頂部から取り出す、少なくとも1個の式

【0069】

【化16】 $R^1-O-COO-R^2$

式中、 R^1 および R^2 は上記の範囲の意味を表すの芳香族エステル基を有する有機カーボネートの製造方法。

【0070】2. 式

【0071】

【化17】 $R^{1*}-OH$

式中、 R^{1*} はフェニルまたは C_1-C_8 -アルキル、 C_1-C_8 -アルコキシまたは塩素により一置換されているフェニルを表すのフェノール性化合物を使用することを特徴とする1記載の方法。

【0072】3. ジメチルカーボネートとフェノールとを反応させてメチルフェニルカーボネートとジフェニルカーボネートとを形成させることを特徴とする1記載の方法。

【0073】4. 式

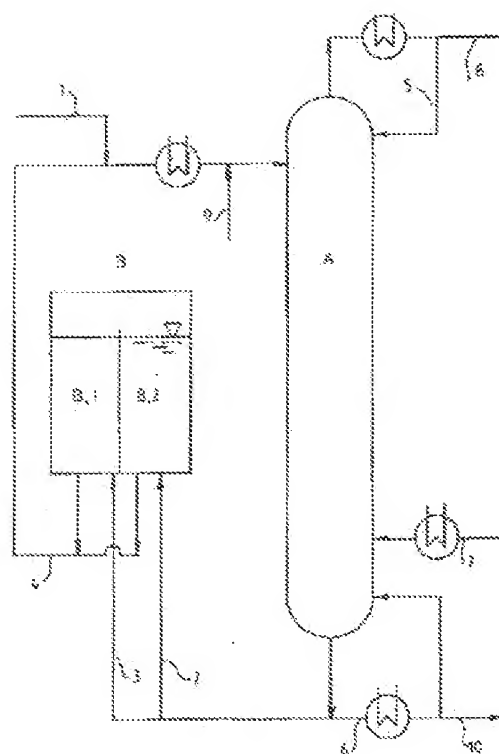
【0074】

【化18】 $R^3-O-COO-R^4$

式中、 R^3 は直鎖の、または枝分かれのある C_1-C_8 -アルキルを表すの対称ジアルキルカーボネートを使用することを特徴とする1記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明記載の方法の実施に使用する典型的な装置の模式的な説明図である。



フロントページの続き

(72)発明者 ハンス・ヨゼフ・ブイシュ
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエル
ト、ブランデンブルガーシュトラーセ28